

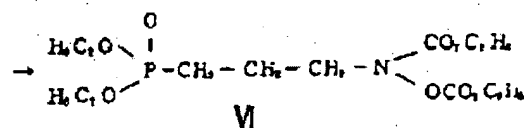
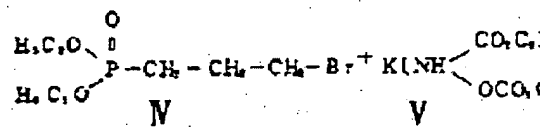
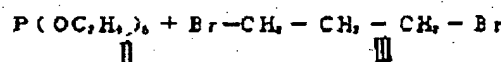
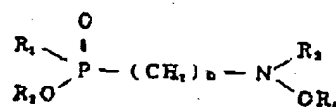
## HERBICIDE

**Patent number:** JP61106504  
**Publication date:** 1986-05-24  
**Inventor:** YAMAJI TEIZO; others: 03  
**Applicant:** TEIJIN LTD  
**Classification:**  
 - international: A01N57/02  
 - european:  
**Application number:** JP19840226873 19841030  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP61106504

**PURPOSE:** To provide a herbicide containing a specific compound as a main active component, capable of killing a wide variety of weeds such as annual weeds and perennial weeds or suppressing the growth of the weeds by chlorosis, exhibiting excellent herbicidal activity and useful for the control of weeds in uncultivated land.

**CONSTITUTION:** The objective herbicide contains the N-substituted alkylamine phosphoric acid derivative of formula I (R<sub>1</sub> is H, OH, lower alkyl or phenyl; R<sub>2</sub> and R<sub>4</sub> are H or lower alkyl; R<sub>3</sub> is H or formyl; n is 1-5), e.g. 3-(N-formyl-N-hydroxyamino)propylphosphonic acid isopropylamine salt, etc. as an active component. The compound of formula I wherein R<sub>1</sub> is OH, R<sub>2</sub> and R<sub>4</sub> are H, R<sub>3</sub> is formyl and n is 3 can be prepared e.g. by reacting the compound of formula II with the compound of formula III by Michaelis-Aranson reaction, reacting the resultant compound of formula IV with the compound of formula V to obtain the compound of formula VI, decomposing the compound with an acid, and finally reacting with formic acid in acetic anhydride to effect the N-formylation.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-106504

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
A 01 N 57/02

識別記号 庁内整理番号  
7144-4H

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 除草剤

⑯ 特 願 昭59-226873

⑰ 出 願 昭59(1984)10月30日

⑱ 発 明 者 山 路 禎 三 岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国工場内  
⑱ 発 明 者 東 静 男 岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国工場内  
⑱ 発 明 者 平 松 俊 行 岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国工場内  
⑱ 発 明 者 市 川 弥 太 郎 日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社中央研究所内  
⑲ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪市東区南本町1丁目11番地  
⑳ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

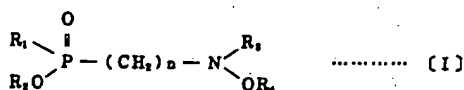
明 細 書

1. 発明の名称

除 草 剤

2. 特許請求の範囲

下記一般式(I)



但し式中 R<sub>1</sub>は水素原子、ヒドロキシ基、  
低級アルキル基又はフェニル基、R<sub>2</sub>は水素原  
子又は低級アルキル基、R<sub>3</sub>は水素原子又はホ  
ルミル基、R<sub>4</sub>は水素原子又は低級アルキル基、  
n は 1 ~ 5 の 整 数 を 示 す。

で表わされる化合物を主たる活性成分として含  
有する除草剤。

3. 発明の詳細な説明

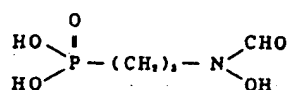
a. 産業上の利用分野

本発明は除草剤に関するものである。更に  
詳しくは特定の N-置換アルキルアミンリン

酸誘導体を主たる活性成分として含有する除  
草剤に関するものである。本発明の除草剤は  
これを散布することにより一年草、多年草、  
細葉、広葉などの広範囲の雑草に対してクロ  
ロスを併ない殺草又は植物の成長を抑制す  
る作用を有している。

b. 従来技術

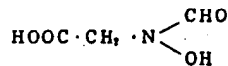
従来、本発明の除草剤の活性成分である N-  
置換アルキルアミンリン酸誘導体の一部は、  
それ自体公知の物質である。特開昭 53-  
40720 号公報には、例えば下記式



で表わされる 3-(N-ホルミル-N-ヒド  
ロキシアミノ)プロピルホスホン酸は、例え  
ばストレプトマイセス・ルベロムリナス、サブ  
エスピー・インディゴフェラス ATCC 31304  
の培養液中に含まれる抗生物質であつて、サ  
ルミナ・ルチア、サルモネラ・チフィーター

287, シゲラ・フレックスネリ, テンテロ  
バクター, クロアカエ, プロテウス・レソト  
グリなどの菌に対して強い抗菌活性を示すこ  
とが記載されている。

一方、下記式



で表わされる(N-ホルミル-N-ヒドロキ  
シアミノ)酢酸は Synthetic Communication  
第12巻8号第601-606頁(1982)  
に記載された化合物であり、バクテリアの成  
長を抑制する作用を示すことが知られている。  
しかしながら、上記した如き2種の公知文献  
は抗菌性作用或いはバクテリアの成長抑制作  
用について記載しているに止まり、その他の  
活性について何等示唆してはいない。

そこで本発明者らは、上記公知の化合物を  
一部包含するか或いは構造が類似している特  
定のN-置換アルキルアミンリン酸誘導体の  
活性について研究を進めたところ、驚くべき

に更に詳細に説明する。

前記一般式(I)において、 $R_1$ は水素原子、ヒ  
ドロキシル基、低級アルキル基又はフェニル  
基を示すが、以下「低級アルキル基」とは炭  
素数1~5のアルキル基のことを意味するも  
のとし、該アルキル基は直鎖であつても分岐  
鎖のいずれであつてもよい。上記 $R_1$ としては  
ヒドロキシル基又は低級アルキル基であるの  
が好ましい。

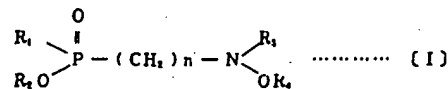
また $R_2$ は水素原子又は低級アルキル基であ  
り、殊に水素原子が好ましい。さらに $R_3$ は、  
水素原子又はホルミル基を示すが、ホルミル  
基の場合は、除草活性が水素原子の場合より  
も強い値を示す。

また $R_4$ は水素原子又は低級アルキル基であ  
り、特に水素原子が有利である。 $n$ は1~5  
の整数、好ましくは2~4の整数である。

本発明の前記一般式(I)の化合物は、種々  
の反応によつて合成することができる。その  
一部を合成する例を示すが本発明はこれに限定

ことに植物の除草活性に著しい作用を有して  
いることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明は下記一般式(I)



但し式中、 $R_1$ は水素原子、ヒドロキシル  
基、低級アルキル基又はフェニル基、 $R_2$ は  
水素原子又は低級アルキル基、 $R_3$ は水素原  
子又はホルミル基、 $R_4$ は水素原子又は低級  
アルキル基、 $n$ は1~5の整数を示す。

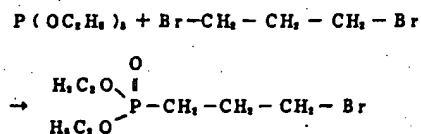
で表わされる化合物を主たる活性成分として  
含有する除草剤である。

かかる本発明の除草剤は、一年草の広葉及  
び細葉の雑草のみならず、多年草の広葉及び  
細葉の雑草に対して卓越した除草活性を呈し  
ており、その適用範囲が広いので特に非農耕  
地の雑草の防除に有利に利用できる。

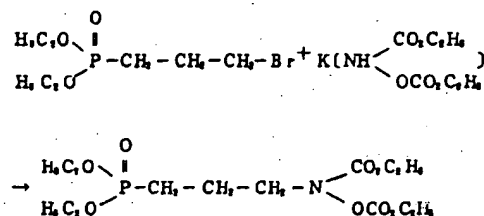
以下本発明の前記一般式(I)で表わされる  
N-置換アルキルアミンリン酸誘導体につい

されないことは云うまでもない。

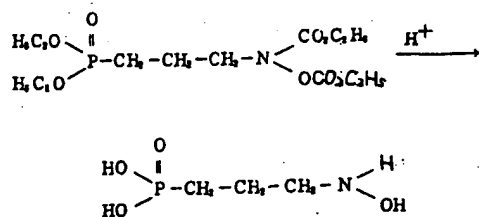
(I) Michaelis-Aranson 反応によつて下記  
アルキルリン酸エステルを得る。



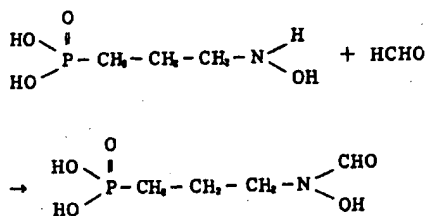
(II) 次に上記化合物にN-エトキシカルボ  
ニルオキシカルバミン酸エチルのカリウム  
塩と反応させる。



(III) 次にこれを酸分解し、N-ヒドロキシ  
プロピルアミノリン酸を得る。



④ さらにこれに無水酢酸中酢酸を反応させてN-ホルミル化する。



植物への適用に先立ち希釈を必要とする濃厚物を含む本発明の除草剤は少くとも1種の活性成分と補助薬剤とを液体もしくは固体形態で含有している。除草剤は微細に分割された粒子状固体、ペレット、溶液、分散物ある

アルキルナフタレンのスルホネート、硫酸化脂肪族アルコール、アミンあるいは酸アミド、イセチオン酸ナトリウムの長鎖酸エステル、スルホこはく酸ナトリウムのエステル、硫酸化あるいはスルホン化脂肪酸エステル、石油スルホネート、スルホン化植物油、ジ第三アセチレン性グリコール、アルキルフエノール（特にイソオクチルフエノールおよびノニルフエノール）のポリオキシエチレン誘導体およびヘキソール無水物（例えばソルビタン）のモノ高酸脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体である。好ましい分散剤はメチルセルロース、ポリビニルアルコール、リグニンスルホン酸ナトリウム、重合体状アルキルナフタレン、スルホネート、ナフタレンスルホン酸ナトリウム、ポリメチレンビスナフタレンスルホネートおよびN-メチル-N（長鎖酸）タウリンナトリウムである。

水分散性粉末組成物は1種もしくはそれ以上の活性成分、不活性固体増量剤および1種

いは乳濁液の形の組成物を得るための希釈剤、増量剤、担体および調整（コンディショニング）剤を含む補助薬剤と活性成分とを混合することにより調製される。従つて活性成分は微細に分割された固体、有機起源の液体、水、湿潤剤、分散剤、乳化剤あるいはこれらのいずれか適当な組み合わせのような補助薬剤と共に使用される。経済上および便利さの点で活性成分が水溶性である場合特に、水が好ましい希釈剤である。

本発明の除草剤は、調整剤として1種あるいはそれ以上の表面活性剤を、水あるいは油中に容易に分散せらるるようにするに十分な量で含有しているのが好ましい。除草剤中に表面活性剤を配合することはその効力を大いに高める。「表面活性剤」なる用語には湿潤剤、分散剤、懸濁液および乳化剤が包含される。陰イオン性、陽イオン性および非イオン性剤が等しく容易に使用せらるる。

好ましい湿潤剤はアルキルベンゼンおよび

もしくはそれ以上の湿潤および分散剤を配合することによつてつくられうる。不活性固体増量剤は通常天然粘土、タルケイイそう土のような鉱物起源のものおよびシリカ等から導かれる合成鉱物である。かかる増量剤の例にはカオリナイト、アタプルガイド粘土および合成けい酸マグネシウムが包含される。本発明の除草剤は通常0.01～95重量%の活性成分、約0.25～25重量%の湿潤剤、約0.25～25重量%の分散剤および0.5～約99.5重量%の不活性増量剤を含有しており、ここですべての%は全組成物の重量によるものである。もし必要ならば、約0.1～2.0重量部の不活性増量剤を腐蝕抑制剤あるいは消泡剤もしくはその両方で置換することができる。

水性懸濁液は分散剤の存在下に水不溶性の活性成分の水性スラリーを一緒に照合且つ粉砕して非常に微細に分割された粒子の濃厚スラリーを得ることにより調製せらるる。生じ

る濃厚性懸濁液はその極端に小さい粒子寸法を特徴とし、従つて、希釈され且つ傾倒された場合被覆は非常に均一であり、そして通常は0.01～95重量%の活性成分約0.25～25重量%の分散剤および約0.5～99.5重量%の水を含有している。

乳化しうる油は通常表面活性剤と共に水非混和性であるかもしくは部分的に水非混和性の溶媒中における活性成分の溶液である。本発明の活性成分のための適当な溶媒には炭化水素、水非混和性エーテル、エステルあるいはケトンが包含される。乳化しうる油組成物は一般に約0.1～95部の活性成分、約1～50部の表面活性剤および約4～99部の溶媒を含有しており、ここですべての部は乳化しうる油の総量に基づく重量による。

本発明の除草剤はまた他の添加物例えば肥料、植物毒性および植物生長調節剤、農薬等を補助剤として、またはそれらのいくつかの組合せにおいて含有しうるが、最大の効果を

物による。植物生長を制御するための葉面処理においては、活性成分は10アール当り約1g～2kgあるいはそれ以上の量で用いられる。水生植物の制御のための適用には、活性成分は水性炭質に基づいて約0.01ppm～約1000ppmの量で用いられる。植物毒作用もしくは除草作用上の制御のための有効量は全体的あるいは選択的制御に必要な量すなわち植物毒作用量もしくは除草作用量である。

本発明は特定の態様に関して記載されているが、それらの記述は本発明を限定するものではない。

以下、本発明を実施例を挙げて説明する。本発明における部は特にことわらないかぎり重量部である。また、1重量部と1容量部とは1gと1mlの割合に対応する。

#### 実施例1

(3-ブロモプロピルホスホン酸ジエチルの合成)

あげるためには本発明の除草剤を単独で用い次いで他の除草剤、肥料等を用いて処理することが好ましい。例えば、畑地は肥料、他の除草剤等で処理する前あるいは後のいずれかに本発明の除草剤を噴霧される。本発明の除草剤はまた他の物質例えば肥料、他の除草剤等と混合し、そして1回の使用で適用される。同時にもしくは連続してのいずれかで本発明の活性成分と組み合わせて使用しうる化学薬品には例えば下記のようなトリアジン、尿素類、カーバメート類、アセトアミド類、アセトアニリド類、ウラシル類、酢酸類、フェノール類、チオールカーバメート類、トリアゾール類、安息香酸類、ニトリル類等がある。

植物に本発明の前記化合物の有効量を適用することが本発明を実施するために肝要である。用いられるべき活性成分の正確な量は植物に望まれる応答(レスポンス)のみならず、植物種およびその成育段階のような他の因子、および降雨量ならびに使用される特定の化合

1,3-ジクロムプロパン305部、亜リン酸トリエチル47.5部を500容量部のフラスコに仕込み、150℃で30分間攪拌し反応を行った。しかるのち、生成エチルプロマイドと過剰の1,3-ジクロムプロパンを追い出した。残渣分として、3-ブロモプロピルホスホン酸ジエチルが61.6部得られた。

主な赤外データは1270, 1240, 1060, 1030, 970 $\text{cm}^{-1}$ であつた。

#### 実施例2

(3-(N-ヒドロキシアミノ)プロピルホスホン酸ジエチル)

ヒドロキシアミン塩酸塩55.6部を水100容量部にとかし、氷冷して、水酸化ナトリウム32部を75容量部の水にとかしたものを加えた。つぎにメタノール75容量部を加えたのち、3-ブロモプロピルホスホン酸ジエチル25.5部を30分かけて液下した。更に3時間攪拌反応した。重曹でpH8にしたのち、ベンゼン150容量部で2回不純物を洗い水層をクロロホルム

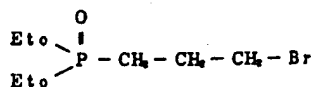
150容量部で3回抽出した。これを芒硝乾燥し、溶媒を追い出すと3-(N-ヒドロキシアミノ)プロピルホスホン酸ジエチルが7.0容量部得られた。

主な赤外データは、 $\nu_{\max}$  3350, 1240, 1170  $\text{cm}^{-1}$  であつた。

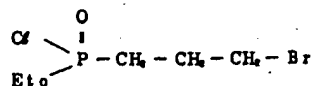
### 実施例3

(3-(N-ヒドロキシアミノ)プロピルホスホン酸の合成)

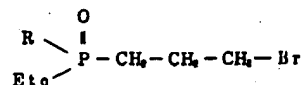
3-(N-ヒドロキシアミノ)プロピルホスホン酸ジエチル34.2重量部と濃塩酸150容量部とを5時間攪拌しながら反応した。アスピレーター減圧下、水および塩酸を追い出した。残りの残渣に水50容量部と活性炭2.5部を加え、80℃で2時間攪拌した。活性炭を濾別したのち、濾液を35容量部まで濃縮し、25%アンモニア水でpH4とした。これにエタノール60容量部加えてかきまぜると白沈が生じ、減圧下で濾過、乾燥し、3-(N-ヒドロキシアミノ)プロピルホスホン酸14.2部を得た。



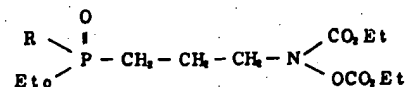
をつくり、これを5塩化リンでクロル化し、



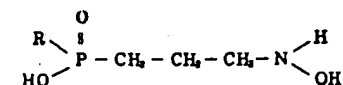
とし、これにR-I (R =  $\phi$ ,  $\text{CH}_3$ , Et) をグリエニヤール (Grignard) 反応で



としたのち、N-エトキシカルボニルオキシカルバミン酸エチルのカリウム塩と反応させ、



(R =  $\phi$ ,  $\text{CH}_3$ , Et) とし、これを加水分解し、



### 実施例4

(3-(N-ホルミル-N-ヒドロキシアミノ)プロピルホスホン酸、イソプロピルアミン塩の合成)

無水酢酸4.0容量部を0~5℃で濃酸2.0容量部に加えたのち室温で10分攪拌し、45~50℃で更に15分攪拌した。しかるのちこの液を0~5℃とした。

この液に3-(N-ヒドロキシアミノ)プロピルホスホン酸3.3部を濃酸6.0容量部にかしたものを20分かけて滴下し、室温でその後2時間反応させた。反応混合物を濃縮したのち、エタノールを40容量部加えて溶解し、氷冷したのち、イソプロピルアミン4.0容量部を加えて、約1/2に濃縮した。すると白色の結晶が析出し、濾過により標題の化合物を得たところ2.1部であつた。融点80~83℃であつた。

### 実施例5, 6, 7

リン酸トリエチルとジブロムプロパンによりアルブゾフ (Arbusow) 反応で

としたのち、これをギ酸によるホルミル化で、表-1のような性状の化合物を合成した。

表 - 1

| 化 合 物  |                                |      |
|--|--------------------------------|------|
| $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{CHO} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \qquad \qquad   \quad   \\ \text{R}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \\   \qquad \qquad \qquad   \quad   \\ \text{HO} \qquad \qquad \text{OH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ |                                |      |
| 赤外データ ( $\nu_{\text{co}}$ )  |                                |      |
| -CH <sub>3</sub>   |                                | 1650 |
| -R   | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 1660 |
|  | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 1630 |

### 実施例8

実施例1~7を同様にして合成した化合物(表-2)の各々0.025部を水12.5部とアセトン12.5部の混合溶液に加え更に、懸濁剤としてSORPOL 2680 (東邦化学社製) 0.013部を加えた混合液をあらかじめ栽培したヒメジ

オン、アカザ、シロザ、ヤナギタデ、スベリヒユ、イヌビユ、オオバコ、メヒシバ、ハマスゲの莖葉に500g/10aの処理量になるように噴霧した後、さらに栽培を続け、各々の枯れ具合を肉眼で観察する方法により枯死実験を行った。処理後3週間後の枯死度を表-3に記載した。枯死度すなわち、その枯れ具合を表わす指標としては、ほぼ健全な状態を0とし、全体がしおれ、またはクロロシスをおこし、枯死した状態を5とし、その間を5等分して中間の状態を表示する方法、いわゆる6段階法を用いて表わした。

なお、-は実験を行っていないものである。

表-2 評価化合物

| 化合物No | 構 造 式   |
|-------|---|
| I     | $\text{HO}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CHO})(\text{OH}) \cdot \text{イソプロピルアミン塩}$ |
| II    | $\text{Et}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{H})(\text{OH})$                           |
| III   | $\text{HO}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CHO})(\text{OH}) \cdot \text{イソプロピルアミン塩}$ |
| IV    | $\text{HO}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CHO})(\text{OH}) \cdot \text{イソプロピルアミン塩}$ |
| V     | $\text{Me}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CHO})(\text{OH}) \cdot \text{イソプロピルアミン塩}$ |
| VI    | $\text{HO}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CHO})(\text{OH}) \cdot \text{イソプロピルアミン塩}$ |
| VII   | $\text{Et}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CHO})(\text{OH}) \cdot \text{イソプロピルアミン塩}$ |
| VIII  | $\text{HO}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CHO})(\text{OH}) \cdot \text{アンモニウム塩}$    |

表-3 評 化 結 果

| 化合物No | 枯 死 度 |     |     |       |       |      |      |      |      |
|-------|-------|-----|-----|-------|-------|------|------|------|------|
|       | ヒメジオン | アカザ | シロザ | ヤナギタデ | スベリヒユ | イヌビユ | オオバコ | ヒメシバ | ハマスゲ |
| I     | 3     | 5   | 4   | 3     | 2     | 3    | 4    | 5    | 4    |
| II    | 1     | 3   | 3   | 1     | 1     | 2    | 1    | 2    | 1    |
| III   | 2     | —   | —   | —     | —     | —    | —    | 3    | —    |
| IV    | 2     | —   | —   | —     | —     | —    | —    | 3    | —    |
| V     | 2     | 3.5 | 4   | —     | —     | 2    | 3    | 3.5  | —    |
| VI    | 1     | 3.5 | 2   | —     | 2     | —    | 2    | 2    | —    |
| VII   | 1     | 4   | 4   | 3.5   | 1     | 2    | 4    | 4.5  | 3    |
| VIII  | 3     | 5   | 5   | 3     | 3     | 4    | 4    | 5    | 4    |